Techniques utilisées pour la préparation, la purification et l'identification de composés organiques

Pour d'autres schémas et des photos :
http://pedagogie.ac-montpellier.fr:8080/disciplines/scphysiques/academie/ABCDORGA/Famille/Verrerie.htm

1. Utilisation de la verrerie

Pour **mesurer** un volume en chimie organique, la précision de l'éprouvette graduée suffit le plus souvent, mais si on veut calculer un rendement, le produit limitant doit être mesuré avec précision.

Pour **associer** de manière étanche deux pièces de verrerie (ballon et bouchon, colonne de distillation et réfrigérant...), on a besoin de verrerie *rodée*. Le *rodage* est un état de surface particulier (traitement coûteux) qui, complété par un graissage léger, permet un excellent contact entre les pièces.
Attention, ceci ne les attache pas les unes aux autres, et la solidité du montage est assurée par des pinces (*clips)* en matière plastique.

Pour **maintenir** un récipient dans une position stable, on l'attache à un support à l'aide de *noix de fixations* et de *pinces*. Il faut, pour limiter les risques de rupture, intercaler une feuille de papier pliée entre le verre et la pince si celle-ci n'est pas revêtue de caoutchouc. Dans un montage qui contient plusieurs pièces (ballon + réfrigérant) il est conseillé de maintenir fermement une pièce et de ne pas serrer la pince sur la deuxième : un serrage fort sur des pièces mal alignées peut être cause de rupture.

Pour **chauffer** un récipient (pyrex obligatoire) à fond plat, on le pose sur une *plaque chauffante*, éventuellement munie d'un système d'agitation magnétique. Dans le cas d'un ballon à fond rond, le chauffage se fait à l'aide d'un *chauffe-ballon* électrique, réglé par un régulateur qui peut être intégré au boîtier, ou qui se branche entre la prise et le chauffe-ballon.
On peut utiliser aussi un bain marie d'eau (maximum 100°C) ou un bain d'huile (qui peut atteindre des températures supérieures, à manipuler avec précaution)
Dans tous les cas, ne jamais chauffer la verrerie "à sec" avant d'y déposer le produit (risque de phénomènes violents quand le produit sera mis en contact avec la paroi chaude).
En raison du caractère extrêmement inflammable de certains produits utilisés en chimie organique, il vaut mieux proscrire toute flamme.
Pour **refroidir** : un mélange de glace pilée et eau (environ 0°C) ou un mélange glace-sel (peut atteindre -15°C). Signalons le mélange carboglace-acétone qui peut atteindre -78°C, pas utilisé dans nos TP.

Si on est amené à **porter à ébullition** un liquide organique, les vapeurs seront condensées grâce à un *réfrigérant ascendant*. Il en existe à circulation d'eau, mais pour un faible débit de vapeurs ou pour un solvant peu volatil, on peut utiliser un long tube de verre (*réfrigérant à air*), fixé sur le récipient par un bouchon à 1 trou.

L'opération qui consiste à entretenir l'ébullition en condensant les vapeurs s'appelle le reflux.

2. Modes opératoires.

2.1. Filtration, filtration sous vide.

Pour **séparer un solide d'un liquide** dans lequel il est en suspension, on utilise la filtration. On accélère le passage du liquide grâce au système *fiole à vide- entonnoir filtrant.* La fiole à vide peut être reliée au point d'eau par un *robinet à 3 voies* ou par un simple tube de caoutchouc.
Pour des raisons de sécurité (pour le matériel et pour l'opérateur) les opérations de montage doivent être réalisées dans cet ordre :

- Fixer la fiole à vide à un support, puis la relier au robinet puis placer le fritté (ou le *büchner muni de son filtre*).
- Ouvrir "à fond" le robinet d'eau : en passant à grande vitesse dans le corps de la trompe, l'eau entraîne l'air environnant et la pression baisse dans la fiole, jusqu'à (dans le meilleur des cas) la pression saturante de l'eau à la température de la pièce.
- Verser alors lentement le mélange à filtrer

C'est la filtration sous vide.
L'essorage consiste à laisser passer l'air après écoulement total du liquide pour provoquer un début de séchage. Si on utilise un büchner, éviter de gratter le produit sur le filtre, on risque de percer le filtre. Avec un fritté, on peut gratter.
En fin d'essorage, on coupe le vide. En l'absence de précaution, ceci s'accompagne souvent d'une entrée d'eau dans la fiole à vide, où la pression est plus basse. Si on doit recueillir le liquide anhydre qui s'y trouve, il faut **empêcher le retour d'eau**.

- ❖ par une manipulation judicieuse du robinet à 3 voies (provoquer une entrée d'air dans la fiole en l'isolant du robinet d'eau)
- ❖ ou en arrachant le tuyau qui relie la fiole à la trompe avant de couper le vide
- ❖ ou en arrachant le fritté de la fiole avant de couper le vide.

On peut **laver les cristaux sur le filtre**, en versant un peu de solvant (vide coupé), puis en rétablissant le vide.

2.2. Recristallisation

En vue de **purifier les cristaux**, on procède à une recristallisation. Le principe de cette opération est de mettre à profit la différence de solubilité à chaud et à froid d'une substance dans un solvant bien choisi (indiqué par l'énoncé). On dissout le produit et les impuretés dans un minimum de solvant bouillant. Le solvant est confiné dans un récipient fermé (*montage à reflux*) car il est a priori toxique et ses vapeurs ne doivent pas envahir la salle. Puis on laisse refroidir. Le produit principal précipite, alors que les impuretés restent en solution. Les cristaux sont d'autant mieux formés que le refroidissement est lent. On peut activer en fin de précipitation en plaçant dans un bain froid. Le *matériel classique de filtration* est utilisé pour filtrer et essorer.
Attention, à chaque recristallisation, on perd un peu de produit, surtout si on n'utilise pas la quantité minimum de solvant pour dissoudre.

2.3. Décantation des liquides

Quand un mélange en fin de réaction contient deux phases liquides non miscibles, on peut les

séparer par décantation. On utilise pour cela l'*ampoule à décanter*. Verser le mélange à l'aide d'un *entonnoir* dans l'ampoule (robinet fermé !) et attendre la **séparation des deux phases**. Le liquide le plus dense se trouve en bas et coule en premier par le robinet. La phase supérieure sera ensuite récupérée, par le robinet elle aussi. Il peut y avoir entre les deux phases une zone « floue », il faut réfléchir au cas par cas à ce qu'on doit en faire (la faire passer avec la phase supérieure, ou avec la phase inférieure, ou la jeter).
L'ampoule à décanter est utilisée aussi dans les opérations d'extraction et de lavage.

Extraction: il s'agit de faire passer une substance d'un solvant S1 à un solvant S2 dans lequel elle est plus soluble. Verser la solution dans S1 dans l'ampoule et ajouter une fraction de S2. Adapter le bouchon, et en le maintenant en place, renverser doucement l'ampoule robinet en haut. Ouvrir le robinet (ne pas le diriger vers une personne, risque de projections) pour évacuer les vapeurs de solvant qui saturent l'atmosphère dans l'ampoule. Refermer, agiter en évacuant les vapeurs de temps en temps par le robinet. Enfin replacer l'ampoule sur son support, enlever le bouchon, laisser décanter et faire couler (bouchon enlevé) jusqu'à la frontière. Pour extraire un maximum de produit avec une quantité donnée de S2, il vaut mieux procéder en plusieurs petites fractions (3 extractions avec 10 mL plutôt qu'une seule avec 30 mL).
Exemple: pour séparer la benzylamine (amine, basique) du benzonitrile (non basique), on peut extraire l'amine sous la forme de son acide conjugué avec une solution aqueuse d'acide.

Lavage: le déroulement des opérations est le même que pour l'extraction, mais cette fois on cherche à enlever avec S2 une impureté contenue dans S1.
Exemple: faire passer en solution aqueuse basique des traces d'acides souillant un corps organique.

2.4. Séchage

Après décantation, le liquide qui a été en contact avec l'eau en contient encore des traces. On utilise un *sel minéral anhydre*: $CaSO_4$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, etc...Le desséchant à utiliser, qui dépend du solvant, est indiqué dans le protocole.
Placer le liquide à sécher dans un erlenmeyer, ajouter une spatule de desséchant, et agiter d'un mouvement de rotation. Si tout le desséchant "colle" au fond, en ajouter plus. Si des particules de desséchant tournent avec le liquide, et si celui-ci est bien limpide, il est sec. Filtrer sur coton (en pressant le coton, cause de perte de produit) ou papier filtre, dans un entonnoir sec !

2.5. Distillation et méthodes dérivées.

Réaliser le montage de *distillation* avec de la verrerie rodée graissée raisonnablement. Alimenter par le bas le *réfrigérant à eau*, le courant d'eau ne doit pas avoir un débit trop important, sinon les tuyaux peuvent se détacher. Placer le thermomètre avec un adaptateur ou un bouchon percé de façon à ce que le réservoir arrive au niveau de la sortie vers le réfrigérant. Si le produit recueilli est très volatil, on fixe le récepteur à l'extrémité du réfrigérant mais il faut prévoir un orifice pour l'évacuation des surpressions.
Placer le mélange à distiller dans le ballon avec quelques grains de pierre ponce pour régulariser l'ébullition. Chauffer et observer l'ascension des vapeurs dans la colonne. Quand elles atteignent le thermomètre, la température indiquée s'élève brusquement et se stabilise. C'est le palier de distillation. Le liquide qui coule du réfrigérant est alors à peu près pur. Si c'est le produit désiré,

le recueillir jusqu'à ce que la température diminue. Si on veut recueillir une autre fraction du mélange, il faudra attendre un nouveau palier. Si le but de l'opération est seulement de chasser un solvant plus volatil que le produit, arrêter le chauffage dès que la température commence à diminuer.

La *distillation sous pression réduite* permet d'obtenir des températures d'ébullition plus basses pour éviter les dégradations thermiques, mais toutes les températures d'ébullition sont abaissées et de ce fait, rapprochées.

L'appareil de *Dean-Stark* permet de piéger un corps indésirable (eau) chassé sous forme de vapeur avec le solvant, avec lequel il n'est pas miscible à l'état liquide.

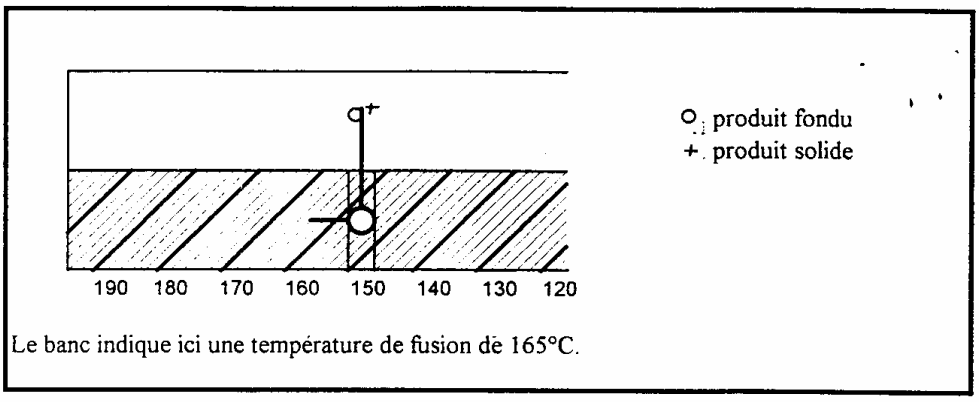
L'extracteur de *Soxhlet* permet d'amener les constituants les plus volatils au contact d'une substance contenue dans la cartouche, en piégeant, dans le ballon cette fois, les constituants les moins volatils. Par exemple, on peut placer dans la cartouche du thé dont on veut extraire la caféine. L'eau du ballon bout, se condense, tombe (pure) sur le thé, qu'elle extrait avant de retomber dans le ballon où s'accumule la caféine.

3. Contrôle des produits préparés.

Le produit préparé doit être aussi pur et aussi abondant que possible, ce qui demande beaucoup de soin dans les manipulations.

3.1. Température de fusion (solides) ou indice de réfraction (liquides)

Le *banc Kofler* sert à mesurer des températures de fusion (Tf) entre 50 et 250°C. Il faut au préalable l'étalonner avec une substance connue qui fond à une température Tf ' voisine de celle du corps que l'on a préparé (celle-ci peut être trouvée dans le Handbook).
Pour cela, placer à l'aide de la petite spatule très peu de cristaux à une température un peu inférieure à Tf '. Les pousser, sans gratter la surface du banc, lentement jusqu'à fusion. Déplacer alors le curseur pour que l'index soit sur la limite de fusion. Déplacer l'aiguille liée au curseur pour qu'elle indique exactement Tf '. Nettoyer le banc avec du coton imbibé d'alcool puis procéder de même avec l'échantillon à tester. Quand l'index est à la limite de fusion, l'aiguille indique Tf. Si on n'a aucune idée de la valeur de Tf, il faut faire une première détermination approximative sur le banc non étalonné.



Le banc indique ici une température de fusion de 165°C.

Il existe un autre appareil pour déterminer les températures de fusion (*appareil à point de fusion*). Le principe consiste à chauffer lentement un tube contenant les cristaux et à lire la température quand le contenu du tube change d'aspect. Avantage : pas de préchauffage (45 min pour le banc Kofler), inconvénient : c'est moins précis, et il faut le laisser refroidir entre deux mesures.

Pour les liquides, cette opération est remplacée par la mesure de l'indice de réfraction. On pourra se reporter au site ci-dessous, qui comporte une explication du phénomène physique mis en jeu, et le mode d'emploi en chimie (partie III).

http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-dossierstransversaux-refractometre-Refractometre.html

3.2. Chromatographies

Principe: La molécule établit des liaisons faibles avec une phase stationnaire et avec une phase mobile. Ces liaisons peuvent être de natures différentes (liaisons hydrogène et liaisons de Van der Waals) et plus ou moins intenses. C'est la compétition entre l'accrochage à la phase stationnaire et l'entraînement par la phase mobile qui fait que chaque substance avance à une vitesse qui lui est propre et qui permet de la séparer de ses voisines et accessoirement de l'identifier.
Les chromatographies sur couche mince que nous réaliserons utilisent une phase stationnaire polaire (silice, alumine) et un éluant organique. Une molécule polaire établit des liaisons plus fortes avec le constituant polaire de la phase stationnaire, elle sera donc entraînée lentement par l'éluant, en principe peu polaire. On peut donc, avec un choix judicieux de la phase stationnaire et de l'éluant, faire migrer à des vitesses différentes deux molécules de structure différente.

Techniques :

La *chromatographie sur couche mince* (CCM) utilise une plaque rigide recouverte de phase stationnaire. Le bas de cette plaque est immergé dans l'éluant qui monte par capillarité et entraîne les taches vers le haut.
Pour caractériser la vitesse de migration, on définit la grandeur Rf comme le quotient de la distance parcourue par le produit sur la distance parcourue par le front du solvant.
Quelques conseils: Utiliser des solutions très diluées, déposer sans appuyer des taches très petites avec un capillaire, une pipette de Pasteur ou un bâtonnet de bois. Les traits matérialisant les lignes de départ et d'arrivée doivent être tracés très légèrement, sans entamer la couche mince, sur une plaque parfaitement rectangulaire. Ne pas toucher la couche mince avec les doigts. Ne pas éluer tant que les taches ne sont pas sèches, ne pas déplacer le récipient pendant l'élution.

La *chromatographie sur colonne* utilise un tube de verre contenant la phase stationnaire. On verse en haut l'échantillon puis l'éluant, les substances sont entraînées vers le bas.

La chromatographie en phase gazeuse (un appareil au lycée) et la chromatographie liquide haute performance (pas au lycée) sont décrites sur le site suivant :
http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/chromato.htm
Ne pas entrer dans les détails de l'instrumentation, voir simplement le principe.

3.3. Spectroscopies infrarouge et RMN

Ces techniques seront vues en cours en début d'année, mais on peut voir un peu de quoi il s'agit avec

RMN
http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-structure-outils-article-IntroRMN.html (difficile...)

IR
http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-structure-outils-article-IntroIR.html (quelques parties sont abordables, mais ne pas s'acharner si on ne comprend pas)

4. Calcul du rendement.

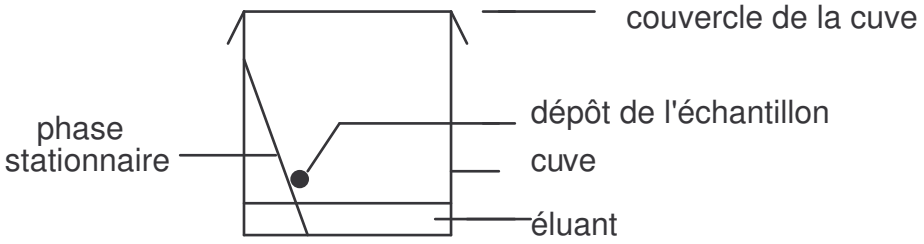
Déterminer les quantités de réactifs (mol) et déterminer celui qui est limitant. En déduire la quantité maximum de produit que l'on peut obtenir (mol, puis masse). Le rendement est défini par le quotient de la masse effectivement obtenue par la masse théorique. Il est limité par la nature de la réaction (totale ou équilibre), par sa cinétique (a-t-on attendu assez longtemps?) mais le plus souvent les mauvais rendements viennent de la perte de produit dans les opérations de purification: récipients mal rincés, filtres mal raclés, distillations mal conduites, lavages trop abondants, recristallisations avec trop de solvant...

Document sur la chromatographie sur couche mince

La chromatographie est une technique de séparation fondée sur la différence d'affinité de constituants d'un mélange entre une phase fixe et une phase mobile.
Nous ne nous intéresserons qu'aux cas où la phase mobile est liquide.

1. Principe

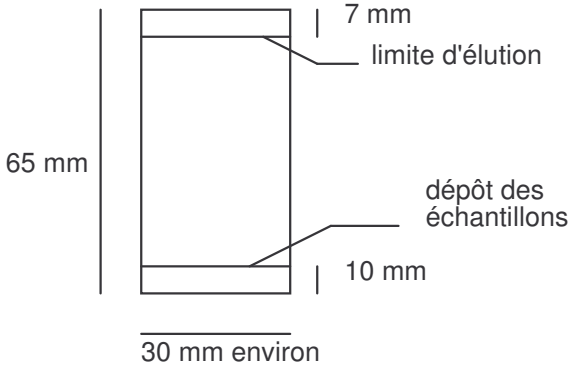
La phase mobile est appelée *éluant* ; c'est un mélange de solvants en général.
La phase fixe peut être un papier spécial, ou plus souvent de la silice déposée sur support. Dans ce dernier cas, il s'agit de chromatographie sur couche mince ou *CCM*. Le montage est le suivant :



L'éluant monte par capillarité sur la phase fixe et entraîne l'échantillon ; les constituants dissous dans celui-ci "montent" plus ou moins rapidement selon leur nature (influence de la polarité de l'éluant et du constituant ...)

2. Mode opératoire

* *préparation de la cuve* : la cuve peut être un bécher haut surmonté d'un couvercle hermétique (papier d'aluminium ou autre). On dépose l'éluant au fond de la cuve sur une épaisseur de 0,5 cm environ.
La cuve doit être bien saturée en vapeur de solvant pour cela on peut coller un morceau de papier filtre imbibé d'éluant sur la paroi intérieure de la cuve.
* *préparation de la plaque* : la plaque (support + phase fixe, silice dans notre cas) est découpée dans une grande plaque avec des ciseaux ; le support est une matière plastique ou de l'aluminium.



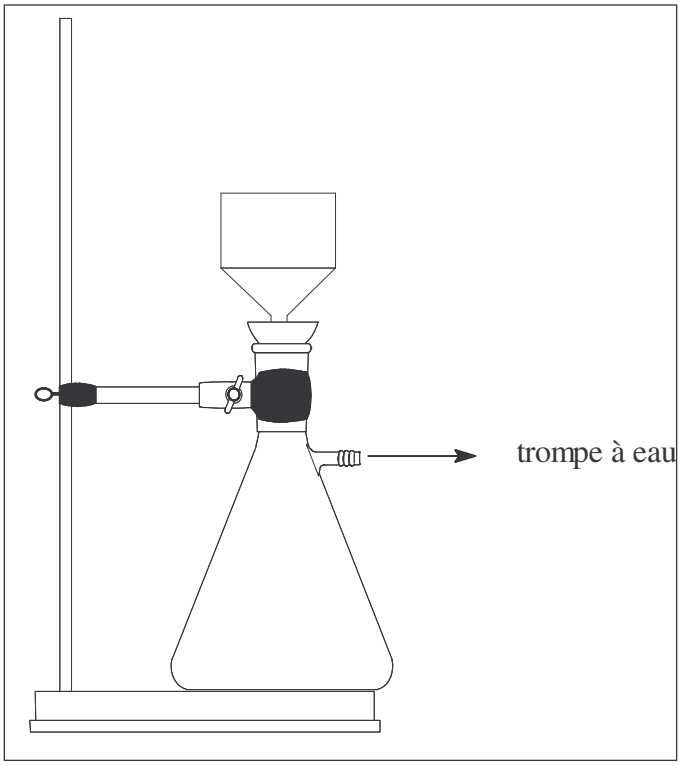
* *Dépôt des échantillons* : les échantillons sont déposés sur une ligne tracée sur la plaque au crayon à papier. On utilise pour cela un tube capillaire (tube très fin). Il faut que le diamètre de chaque tache déposée soit le plus faible possible (3 mm au plus) : on peut s'exercer sur un morceau de papier filtre avant de déposer sur la plaque. Il faut bien laisser sécher la tache avant de procéder à l'élution. Les liquides doivent déposés sous forme de solution diluée. Si la tache est trop grosse, ou la solution trop concentrée, la séparation sera mauvaise.

On dépose souvent plusieurs échantillons différents sur la même plaque. On conseille que chaque dépôt soit au moins à 5 mm d'un autre et à 5 mm au moins des bords de la plaque : la largeur de la plaque dépend donc du nombre d'échantillons à déposer.
* *Elution* : placer la plaque presque verticalement dans la cuve. L'éluant ne doit pas atteindre la ligne des dépôts. Sortir la plaque de la cuve lorsque le front du solvant a atteint la limite d'élution matérialisée sur la plaque par un trait au crayon à 7 mm du haut de la plaque.
* *Révélation* : sauf pour les produits colorés, il faut un procédé de révélation pour rendre visibles les taches correspondant aux différents composés séparés par l'élution. On utilise pour cela diverses méthodes :
- radiation UV : de nombreux produits absorbant en UV sont repérés par des taches sombres sur fond vert fluorescent si la silice contient un agent de fluorescence (c'est le cas des plaques que nous utilisons). C'est la méthode de choix pour les composés aromatiques qui absorbent tous en UV.
- réactif spécifique pulvérisé sur la plaque (ninhydrine pour les aminoacides...)
- révélation aux vapeurs de diiode : I_2 se fixe sur de nombreux composés qui se colorent en brun ou jaune.
* *Identification des taches :* chaque composé se caractérise par un rapport frontal, R_f , qui est défini par le rapport : $\frac{\text{distance parcourue par le composé}}{\text{distance parcourue par l'éluant}}$, distances mesurées par rapport à la ligne de dépôt.

Les R_f sont peu reproductibles : ils dépendent de l'épaisseur de la phase stationnaire, de la saturation de la cuve en éluant. On peut travailler par comparaison avec un produit pur connu déposé sur la même plaque et élué en même temps comme témoin.

Conclusion :
La CCM est une technique simple de séparation. Elle permet d'analyser qualitativement un mélange, de tester la pureté d'un produit, de suivre la marche d'une réaction.
On utilise aussi la chromatographie à des fins préparatives (on récupère alors le composé séparé en "grattant " la plaque).
Enfin, la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie liquide haute performanec (HPLC) permettent de faire des analyses quantitatives très faciles à automatiser.

Schémas de quelques montages



Support

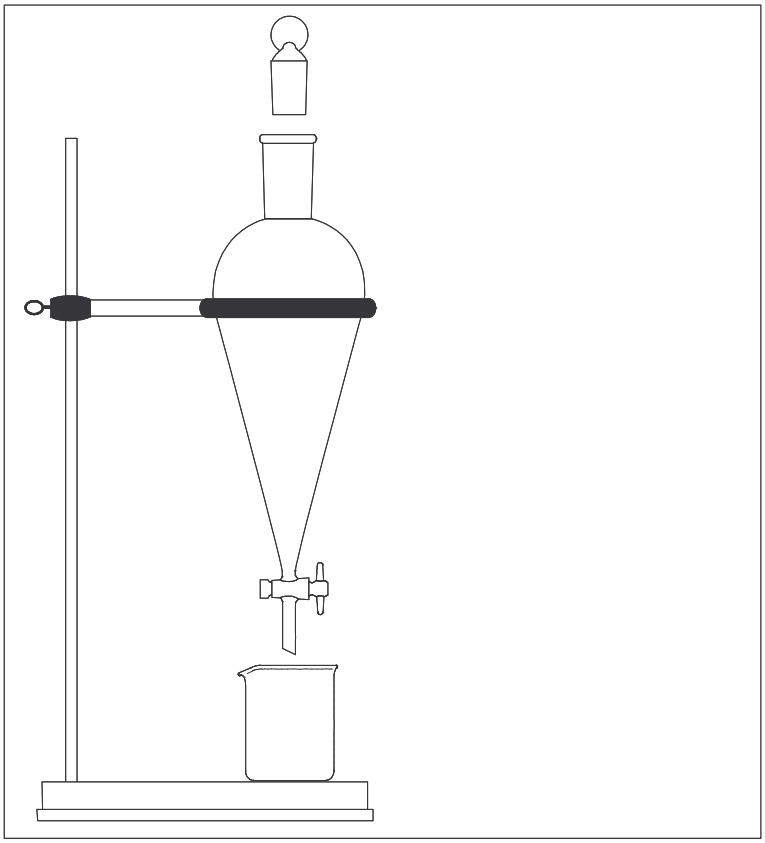
Fritté ou büchner

Joint caoutchouc

Pince

Fiole à vide

FILTRATION SOUS VIDE



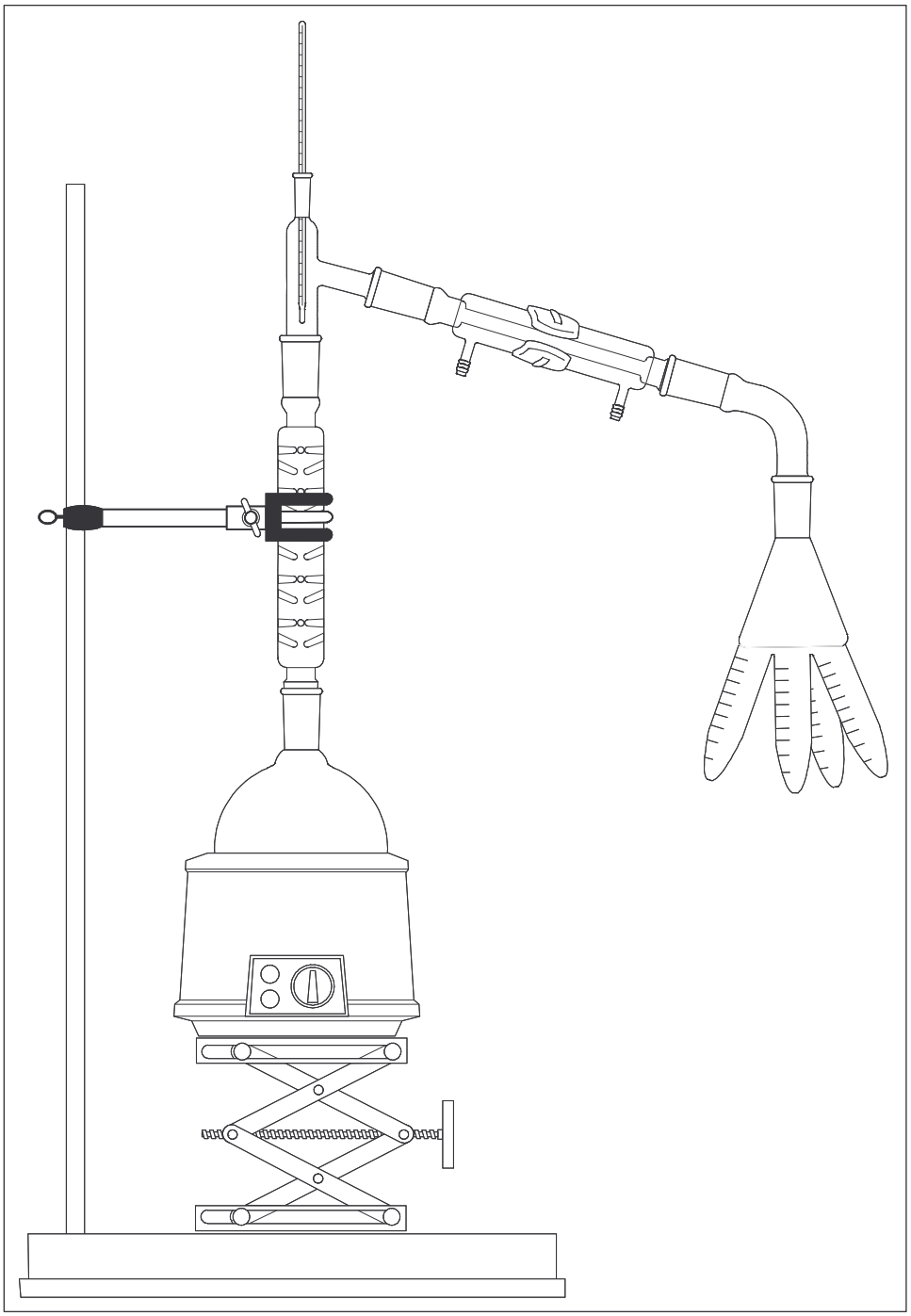
Bouchon rodé

Ampoule à décanter

Support d'ampoule (anneau)

Bécher

DÉCANTATION



thermomètre

tête de distillation

réfrigérant à eau , droit (pince)

allonge coudée

séparateur « pis de vache »

colonne Vigreux (pince)

ballon

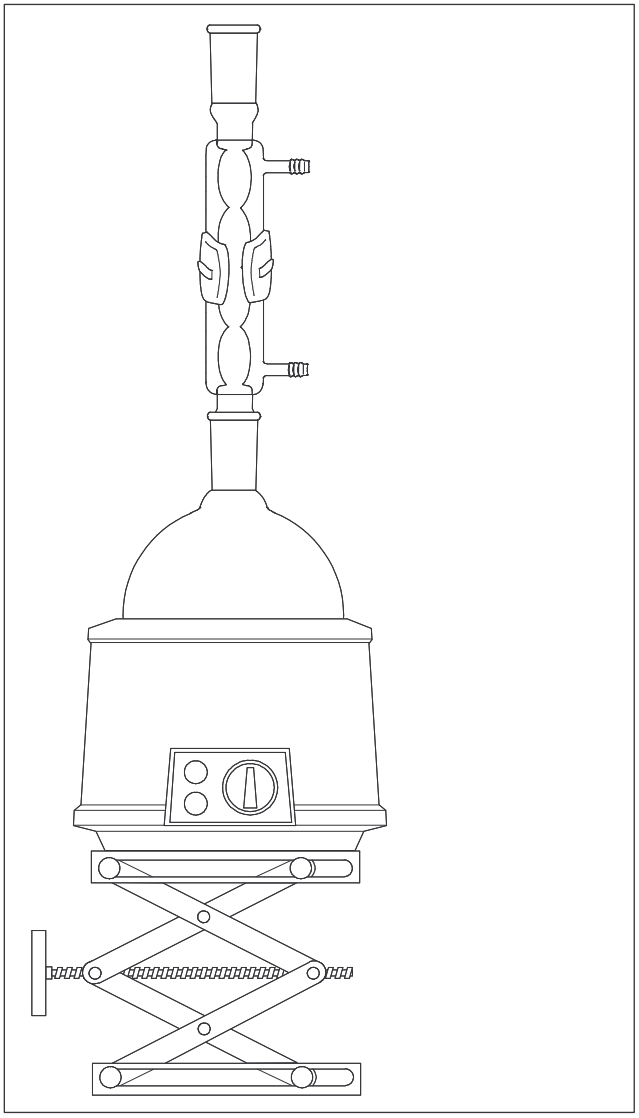
chauffe-ballon

élévateur

support

MONTAGE DE DISTILLATION

Rq : les clips ne sont pas représentés, mais il en faut à chaque jonction (5 ici)



Réfrigérant à boules (avec garde éventuellement)

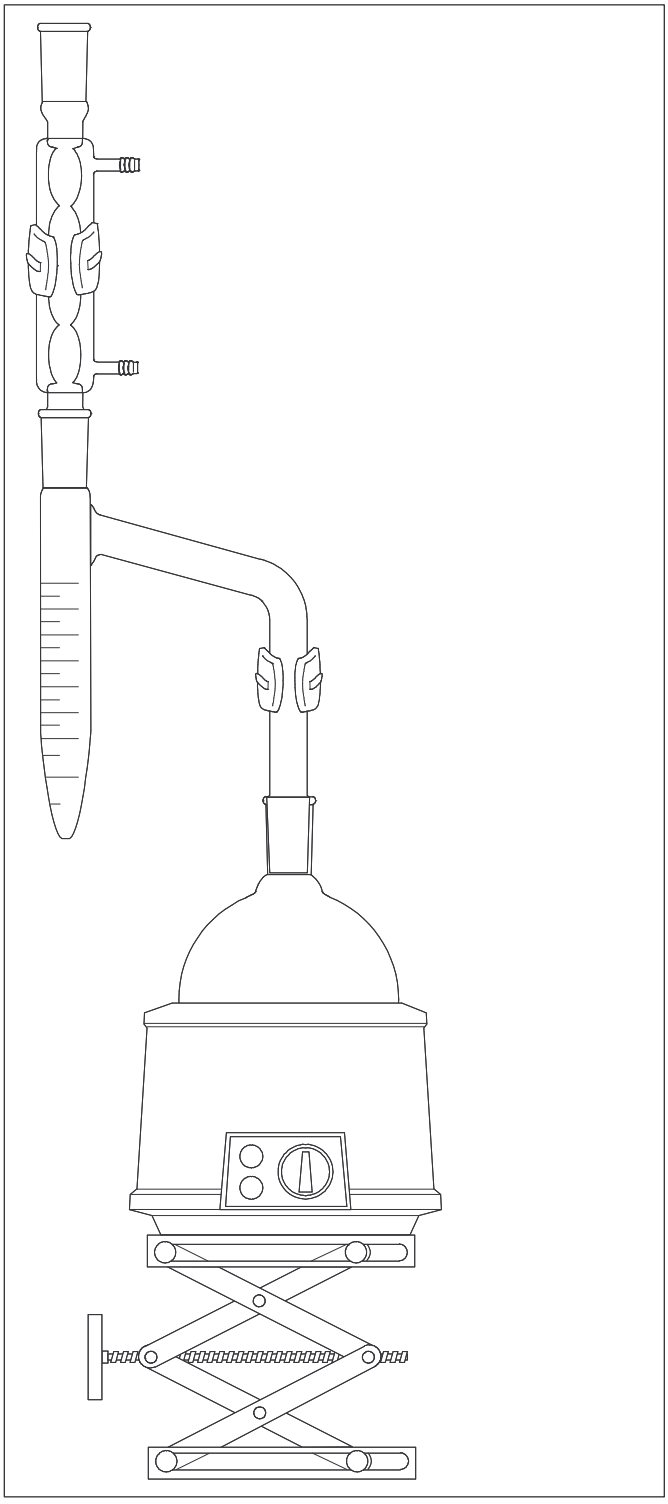
Ballon

Chauffe-ballon

Élévateur

MONTAGE à REFLUX

1 clip, 2 si on met une garde en plus



Réfrigérant à boules

Pinces

Dean-Stark

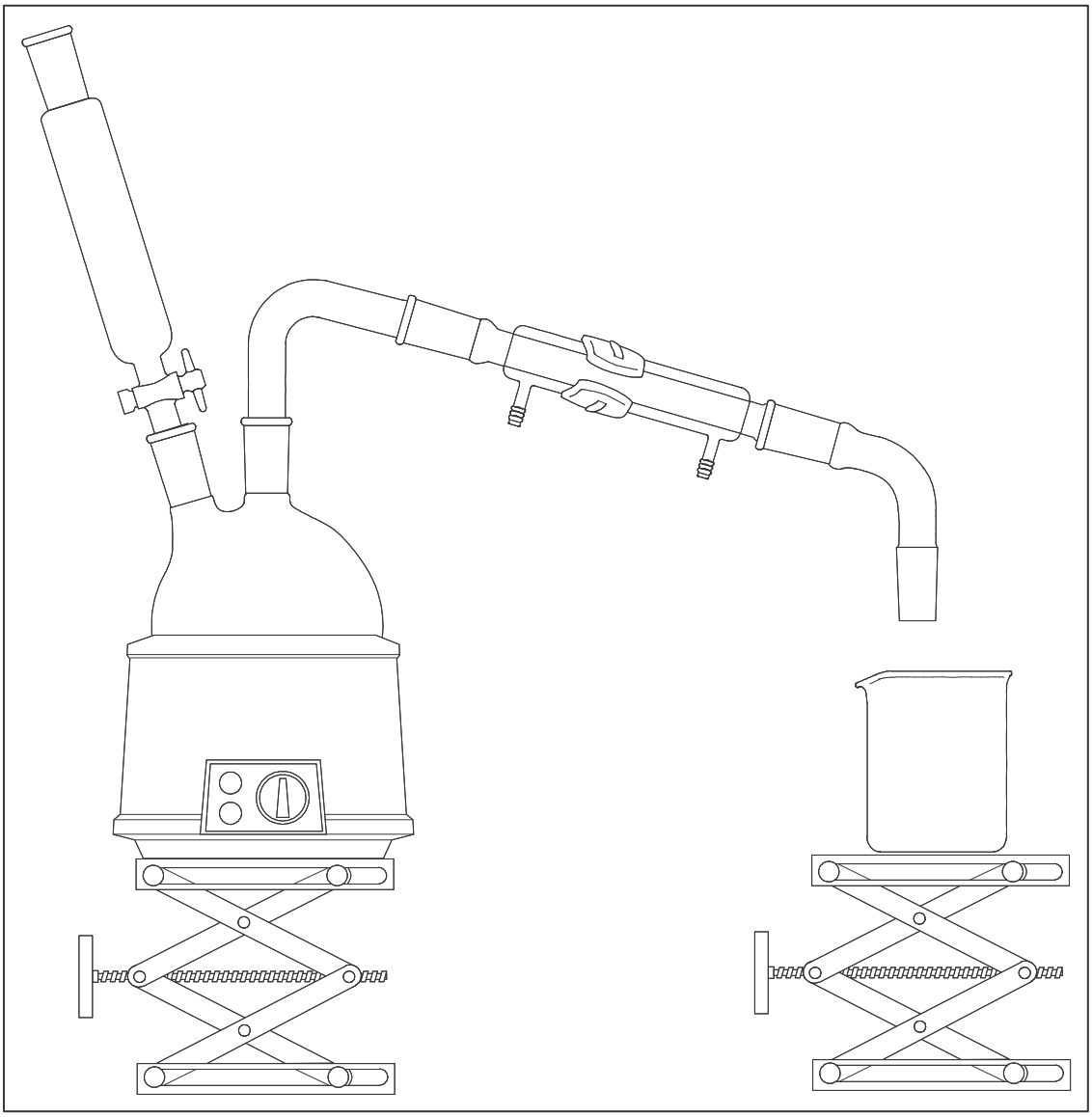
Ballon

Chauffe-ballon

Élévateur

MONTAGE de DEAN-STARK

2 clips



MONTAGE d'HYDRODISTILLATION

4 clips